

(51)

Int. Cl.:

B 01 j, 2/00

C 11 d, 17/06

BUNDESREPUBLIK DEUTSCHLAND

DEUTSCHES PATENTAMT



(52)

Deutsche Kl.: 12 g, 1/01
23 e, 2

(10)
(11)

Offenlegungsschrift 2 327 956

(21)
(22)
(43)

Aktenzeichen: P 23 27 956.3

Anmeldetag: 1. Juni 1973

Offenlegungstag: 19. Dezember 1974

Ausstellungsriorität: —

(30) Unionspriorität
(32) Datum: —
(33) Land: —
(31) Aktenzeichen: —

(54) Bezeichnung: Verfahren zur Herstellung von wasserlösliche hydratisierte Salze enthaltenden Granulaten, insbesondere Wasch- und Reinigungsmittelgranulaten

(61) Zusatz zu: —

(62) Ausscheidung aus: —

(71) Anmelder: Henkel & Cie GmbH, 4000 Düsseldorf

Vertreter gem. § 16 PatG: —

(72) Als Erfinder benannt: Konczak, Josef, 5605 Hochdahl

Henkel & Cie GmbH
Patentabteilung
Dr. Schk/sch

4 Düsseldorf, den 30. Mai 1973
Henkelstraße 67
2327956

P a t e n t a n m e l d u n g
D 4557

"Verfahren zur Herstellung von wasserlösliche hydratisierte Salze enthaltenden Granulaten, insbesondere Wasch- und Reinigungsmittelgranulaten"

Vor der Einführung des Heißsprühverfahrens wurden Wasch- und Reinigungsmittel meist nach "kalten Verfahren" hergestellt. Bei diesen "Kaltverfahren" werden die Komponenten der Wasch- und Reinigungsmittel zusammen mit einer hydratisierbaren Gerüstsubstanz, wie z.B. weitgehend wasserfreiem Natriumcarbonat und Wasser, in etwa der zur Hydratisierung erforderlichen Menge angeführt. Der durch Erstarrung des Breies erhaltene Kuchen wird anschließend zu einem Pulver zerkleinert. Als eine Fortentwicklung kommt eine mechanische Bearbeitung des Breies während des Abbindens in Frage, bei der ein granulierte Produkt erhalten wird. Die genannten Verfahren werden als "Kaltverfahren" bezeichnet, um sie von den heute üblichen Heißsprühverfahren abzusetzen.

Die genannten älteren Verfahren zur Herstellung von Wasch- und Reinigungsmitteln zeichnen sich gegenüber dem Heißsprühverfahren durch apparative Einfachheit und entsprechend niedrigere Investitionserfordernisse aus. Daß sie sich trotzdem nicht gegenüber dem Heißsprühverfahren behaupten konnten, ist in den mangelhaften Gebrauchseigenschaften der nach dem alten Verfahren erhaltenen Produkte begründet:

Von einem modernen Wasch- oder Reinigungsmittel wird gefordert, daß es unmittelbar nach der Herstellung gebunkert werden kann, ohne dabei zusammenzubacken, daß es eine relativ enge Größenverteilung aufweist, d.h. daß es weder Staub noch Klumpen ent-

hält, daß es möglichst frei rieselt, worauf sowohl bei der Verpackung als auch bei der Anwendung, z.B. durch die Hausfrau, besonderer Wert gelegt wird, daß es sich in Wasser schnell und vollständig auflöst, ohne zu klumpen, und daß es ein niedriges Schüttgewicht aufweist, was die schnelle Auflösung der Mittel fördert und die Dosierung erleichtert.

Die auf "kaltem Wege" erhaltenen Produkte weisen jedoch ein hohes Schüttgewicht auf und neigen stark zum Zusammenbacken. Diese Neigung zum Zusammenbacken bzw. zur Bildung von Klumpen wird durch die Langsamkeit des vollständigen Abbindens verursacht. Die Oberfläche des Rohgranulats ist nämlich noch etwas feucht und weicht durch Freiwerden von Kristallisationswärme noch auf, wird also klebrig. Um das Zusammenbacken bzw. die Bildung von Klumpen bei der Zusammenlagerung zu vermeiden, müßte die mechanische Bearbeitung des eingesetzten Gemisches bis zum Ende des Kristallisationsvorganges fortgesetzt werden. Da jedoch die Kristallisationsdauer ein Vielfaches der zur Bildung eines geeigneten Granulats erforderlichen Zeit beträgt, ist eine solche Arbeitsweise nicht vertretbar. Es ist bereits vorgeschlagen worden, eine Trocknung der Granulatoberfläche durch Anblasen mit einem kalten Luftstrom herbeizuführen. Dadurch wird aber nur eine vorübergehende Verringerung der Neigung zum Zusammenbacken erreicht; die Oberfläche wird beim Freiwerden von Kristallisationswärme wieder klebrig.

Zur Beseitigung der oben aufgezählten Nachteile bei der Herstellung von Wasch- und Reinigungsmitteln auf "kaltem Wege" ist in der britischen Patentschrift Nr. 776 626 vorgeschlagen worden, nach einem bestimmten Verfahren erzeugte, noch feuchte Waschmittelkörnchen, um Zusammenlagerung zu vermeiden, mit einem kalten Luftstrom anzublasen und dann das Wasser zu vertreiben, indem die feuchten Waschmittelkörnchen in dünner Schicht, im wesentlichen einzeln einem Förderband an einer auf etwa 1000° C erhitzten Oberfläche in etwa 5 cm Abstand bei einer Verweilzeit von 6 - 12 sec. vorbeigeführt werden. Bei dieser Behandlung verlieren die Waschmittelkörnchen das Wasser. Die "Trocknung", d.h.

0960/19807

die Beseitigung der Klebrigkeiit wird in diesem Falle also nicht durch Abbinden erreicht, sondern durch Entfernung des Wassers.

Das Verfahren der britischen Patentschrift weist entscheidende Nachteile auf. So ist das Verfahren, da sonst, insbesondere bei der Erwärmung, ein Zusammenbacken erfolgen würde, beschränkt auf Granulier-Verfahren, die im wesentlichen einzelne Körnchen liefern, welche dann auf dem Förderband als einzelne Schicht transportiert werden können, während die technisch erheblich einfacheren Verfahren der Granulierung, die durch Rühren oder Schaufeln einer feuchten bröckeligen Masse ein Haufwerk liefern, von vornherein ausscheiden.

Es bestand die Aufgabe, ein Verfahren zu finden, welches die genannten Nachteile nicht besitzt. Gegenstand der Erfindung ist ein Verfahren zur Herstellung von wasserlösliche hydratisierte Salze enthaltenden Granulaten, insbesondere granulierte Wasch- und Reinigungsmitteln, aus hydratisierbare Substanzen und Wasser enthaltenden Rohgranulaten, dadurch gekennzeichnet, daß man das als Haufwerk vorliegende Rohgranulat, welches mindestens eine zur Hydratisierung unter Bildung eines festen, trocken erscheinenden Produktes befähigte Komponente sowie Wasser enthält, wobei die Wassermenge wenigstens 50 % der zur vollständigen Hydratisierung erforderlichen Menge beträgt, diese aber nicht um mehr als 5 Gew.-%, bezogen auf das gesamte wasserhaltige Rohgranulat, überschreitet, in noch nicht völlig verfestigtem, feucht erscheinendem Zustand durch Mikrowellenbestrahlung aufbläht bzw. verfestigt.

Die Verfestigung zu einem nicht mehr zusammenbackenden Granulat ist meist mit einem Aufblähen bzw. einer Verringerung des Schüttgewichts verbunden.

Unter einem "feucht erscheinenden Zustand" wird der Zustand verstanden, in welchem sich bei der Herstellung von Granulaten nach "Kaltverfahren" die Rohgranulate vor dem vollständigen Abbinden des noch vorhandenen Wassers befinden. Insbesondere wird darunter ein Zustand verstanden, in welchem die Rohgranulate sich feucht anfühlen.

Das erfindungsgemäße Verfahren ist nicht auf die Herstellung von Wasch- und Reinigungsmitteln beschränkt. Dementsprechend können beliebige Rohgranuläte eingesetzt werden. Es ist jedoch vorteilhaft, wenn die Gesamtheit der hydratisierbaren Verbindungen dazu ausreicht, etwa 5 - 30 Gew.-%, insbesondere 5 - 20 Gew.-% zugesetztes Wasser, bezogen auf das gesamte wasserhaltige Rohgranulat, zu binden, was bei einer Vielzahl aus ein und mehreren Komponenten bestehender üblicher Granuläte leicht erreicht werden kann, wenn darauf geachtet wird, daß ein hinreichender Teil der Komponenten in noch nicht völlig hydratisierter Form eingesetzt wird. Insbesondere kann dies leicht bei den meisten Produkten der Haushaltschemie, die in Granulatform vorliegen, und bei verwandten Produkten erfüllt werden, also insbesondere bei Wasch- und Reinigungsmitteln.

Als hydratisierbare Bestandteile sind insbesondere die Salze polymerer Phosphorsäuren, Alkalicarbonate, -sulfate und -borate zu nennen. Es kommen aber grundsätzlich alle hydratisierbaren Verbindungen, die Bestandteil des gewünschten Granulats, also z.B. eines Waschmittels, sein können, in Frage.

Die Granulierung kann in der Weise vorgenommen werden, daß man die trockenen Wasch- und Reinigungsmittelkomponenten in einem handelsüblichen Mischer vermischt und nach kurzer Zeit eine geeignete Menge Wasser bzw. einer wäßrigen Lösung weiterer Waschmittelbestandteile zugibt und solange intensiv durchmischt, bis eine zusammenhängende krümelige Granulatmasse vorliegt, was gewöhnlich nach wenigen Minuten der Fall ist.

Die Menge des zugegebenen Wassers beträgt etwa 5 - 30 Gew.-%, vorzugsweise etwa 5 - 20 Gew.-%, bezogen auf das Rohgranulat. Besonders bevorzugt ist dabei ein Zusatz von etwa 8 - 20 Gew.-% Wasser. Das einzusetzende Wasser kann als Lösungsmittel weiterer Bestandteile dienen. Wasser kann auch in Form von Kristallwasser bereits in den trocken erscheinenden Komponenten enthalten sein. Der Anteil des als Bestandteil der trocken erscheinenden Komponenten gegebenenfalls eingesetzten Kristallwassers liegt jedoch im allgemeinen unter 20 Gew.-%, vorzugsweise unter 10 Gew.-%, bezogen auf das gesamte Rohgranulat.

Auch bei Einsatz trocken erscheinender Komponenten, die einen Kristallwassergehalt aufweisen, ist es meist vorteilhaft, zur Granulierung etwa 5 - 20 Gew.-% flüssigen Wassers, bezogen auf das gesamte Rohgranulat, zuzusetzen. In manchen Fällen gestattet die Gegenwart von Kristallwasser in den trocken erscheinenden Bestandteilen jedoch, die Menge des zur Granulierung zuzugebenden Wassers zu reduzieren. Dabei kann in bestimmten Fällen sogar auf einen Zusatz von flüssigem Wasser zur Granulierung gänzlich verzichtet werden, wenn nämlich kristallwasserhaltige Verbindungen zu den trocken erscheinenden Komponenten gehören, welche bei den niedrigen, im folgenden erwähnten Granulierungstemperaturen im eigenen Kristallwasser schmelzen..

Die Menge flüssigen Wassers, welche den trocken erscheinenden Bestandteilen zugesetzt wird, hängt selbstverständlich von der Aufnahmefähigkeit der trocken erscheinenden Komponenten ab. In der Regel werden besonders gute Resultate erhalten, wenn die Menge des zugesetzten flüssigen Wassers in der Größenordnung der Wassermenge liegt, die den gesamten trocken erscheinenden Bestandteilen zur vollständigen Hydratisierung zugegeben werden müßte. Die zugesetzte Wassermenge kann jedoch ohne weiteres in weiten Grenzen von dem Wasserunderschluß der trocken erscheinenden Bestandteile abweichen. So kann im allgemeinen die zur vollständigen Hydratisierung erforderliche Wassermenge um bis zu etwa 5 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht des wasserhaltigen Rohgranulats, überschritten werden. Um jedoch die Energieverluste durch Verdampfung

von Wasser gering zu halten, ist es meist zweckmäßig, wenn der Überschuß des zugesetzten Wassers nicht mehr als etwa 3, vorzugsweise 2 Gew.-%, bezogen auf das gesamte Rohgranulat, beträgt. Für die Granulierung im Mischer ist ein leichter Wasserüberschuß über die theoretisch erforderliche Menge hinaus oft vorteilhaft. Auch nach unten hin kann die Menge des eingesetzten flüssigen Wassers von der Menge abweichen, die die Gesamtheit der trocken erscheinenden Bestandteile ohne Bildung eines feucht erscheinenden Granulats zu binden vermag. Es ist jedoch im allgemeinen zweckmäßig, wenigstens etwa die Hälfte der zur vollständigen Hydratisierung der trocken erscheinenden Bestandteile erforderlichen Wassermenge als flüssiges Wasser zuzusetzen, und so eine wenigstens etwa 50%ige Hydratisierung der hydratisierbaren Bestandteile herbeizuführen. Vorzugsweise beträgt dabei die zugesetzte Wassermenge wenigstens etwa 70 %, insbesondere wenigstens etwa 80 % der zur vollständigen Hydratisierung erforderlichen Menge. Die Menge des zuzusetzenden flüssigen Wassers kann allerdings äußerst niedrig gehalten werden, wenn man nämlich unter den trocken erscheinenden Bestandteilen Verbindungen einsetzt, welche bereits bei sehr niedrigen Temperaturen, beispielsweise zwischen etwa 30 und 60 °C, im eigenen Kristallwasser schmelzen - in diesem Falle gilt für das Kristallwasser, welches zwischen 30 und 60 °C frei wird, ungefähr das über die einzusetzenden Mengen an flüssigem Wasser Gesagte. Vorzugsweise wird jedoch zusätzlich zu Verbindungen, welche sich zwischen etwa 30 und 60 °C in ihrem eigenen Kristallwasser auflösen, noch wenigstens etwa 3 Gew.-% flüssigen Wassers, bezogen auf die Summe aller trocken erscheinenden Bestandteile, zugesetzt. Nach dem Vermischen der trocken erscheinenden Bestandteile mit Wasser bzw. wässriger Lösung, jedoch vor Mikrowellenbestrahlung, beträgt der Wassergehalt des Gemisches meist zwischen 70 und 130 Gew.-% des höchsten Wassergehaltes, bei welchem das Gemisch noch unter Bildung eines trocken erscheinenden Produktes beim Stehen abbindet.

Bei manchen Rezepturen wird die Granulierung erleichtert, wenn das ganze Gemisch zu Anfang der Granulierung über die durch Freiwerden von Hydratationswärme erfolgende Erwärmung hinaus leicht erwärmt wird. Dabei werden Temperaturen unter etwa 70 °C, z.B. Temperaturen im Bereich zwischen 30 und 55 °C, insbesondere zwischen 30 und 45 °C, gewöhnlich bevorzugt. Die zusätzliche leichte Erwärmung kann z.B. durch Freisetzen von Neutralisationswärme erreicht werden. Im Falle der Wasch- und Reinigungsmittel kann z.B. Neutralisationswärme bei der Granulierung dadurch freigesetzt werden, daß anionische Waschaktivsubstanzen, insbesondere diejenigen, die sich von relativ starken Säuren ableiten, nämlich z.B. die Sulfonate, Sulfate und gegebenenfalls die Carboxylate, ganz oder teilweise in Form der freien Säuren eingesetzt werden.

Die Korngröße des Granulats hängt hauptsächlich von der vorhandenen Wassermenge ab. Bei größeren Wassermengen wird ein größeres Korn erhalten.

Erfnungsgemäß ist es bevorzugt, Rohgranulate zu verarbeiten, bei deren Herstellung die festen Komponenten vorgelegt und beispielsweise 20 sec. bis 6 min. vorgemischt und dann mit den flüssigen Anteilen, gegebenenfalls zusammen mit einem weiteren Teil der festen Komponenten als Brei vermischt worden sind, wobei nach Zugabe der flüssigen Komponenten erneut etwa 0,5 - 4 min. lang durchgemischt worden ist.

Wird die so erhaltene noch feuchte Granulatmasse keiner weiteren Behandlung unterworfen, so erwärmt sie sich im Laufe einiger Stunden durch die Entwicklung von Hydratisierungswärme. Dabei kleben die einzelnen Körnchen aneinander fest und ein weitgehendes Zusammenbacken ist die Folge. Wird aber die noch feuchte Granulatmasse der erfindungsgemäßen Bestrahlung mit Mikrowellen, insbesondere aus dem Bereich zwischen 1.000 und 5.000 MHz, ausgesetzt, so wird ein Produkt erhalten, das völlig trocken erscheint, bei der darauffolgenden Lagerung keine Hydratisierungswärme mehr entwickelt und nicht zusammenbackt und dabei ein um 10 - 30 % verringertes Litergewicht aufweist. Dabei geht nur ein kleiner Teil des zu Anfang zugegebenen Wassers als Wasserdampf verloren. Der Wassergehalt des Granulats verringert sich nämlich, bezogen auf das Gesamtgewicht, nur um etwa 1 - 10, vorzugsweise 3 - 8 %, fällt aber nicht unter 3 Gew.-%. Vorzugsweise wird die Bestrahlung nur bis zu einem Restwassergehalt von wenigstens 5 Gew.-%, insbesondere von wenigstens 7,5 Gew.-%, geführt. Die Energieersparnis gegenüber einem Verfahren, bei welchem das gesamte zugesetzte und als Kristallwasser gebundene Wasser zur Aufblähung bzw. zur Verhinderung des Zusammenbackens ausgetrieben wird, ist also erheblich. Das Verfahren läßt sich auch so durchführen, daß die noch nicht verfestigen Granulatmassen der Mikrowellenbestrahlung nur solange ausgesetzt werden wie erforderlich, um ein rieselfähiges, nicht mehr zusammenbackendes Granulat zu erhalten. Es ist nämlich ein besonderer Vorteil des erfindungsgemäßen Verfahrens, daß die Kristallisierungsdauer des Rohgranulats durch eine Mikrowellenbestrahlung außerordentlich verkürzt wird, und zwar auch bei Mikrowellenbestrahlung, die in Intensität und Dauer nicht dazu ausreicht, eine erhebliche Aufblähung zu bewirken. Eine solche Variante des Verfahrens ist dann von Interesse und oft bevorzugt, wenn relativ hohe Schüttgewichte toleriert werden können oder gar erwünscht sind. Das Rohgranulat wird also der Mikrowellenbestrahlung so lange ausgesetzt, wie erforderlich, um den gewünschten Aufblähungsgrad zu erreichen bzw. die Klebrigkeitsmaße zu verringern.

Das erfindungsgemäße Verfahren weist gegenüber dem Stand der Technik erhebliche überraschende Vorteile auf. Ein besonderer und völlig überraschender Vorteil des erfindungsgemäßen Verfahrens ist es, daß noch feuchte Granulatmassen, also relativ kompakte Haufwerke, eingesetzt werden können, ohne daß es dabei zu einem Zusammenbacken kommt. Nach dem Stand der Technik dagegen ist es erforderlich, die Granultteilchen so auszubreiten, daß der Kontakt zwischen den einzelnen Teilchen weitgehend ausgeschaltet wird.

Ein weiterer Vorteil des erfindungsgemäßen Verfahrens ist darin zu sehen, daß das erwünschte Ergebnis mit relativ geringem Energieaufwand erreicht wird, da nur ein kleiner Teil des insgesamt vorhandenen Wassers ausgetrieben werden muß. Ein ganz besonders überraschender Vorteil ist es, daß selbst bei sehr kurzer bzw. sehr wenig intensiver Mikrowellenbestrahlung Produkte erhalten werden können, die bei der Lagerung nicht mehr zum Zusammenbacken neigen.

Während es beim Verfahren der britischen Patentschrift Nr. 776 626 sehr leicht zu einem Verkohlen der Granulate kommt, ist es beim erfindungsgemäßen Verfahren praktisch unmöglich, das Produkt versehentlich zu schädigen.

Die Zusammensetzung der einzusetzenden Substanzmischung variiert natürlich je nach Verwendungszweck der Produkte. Der Gehalt an zur Kristallwasserbindung befähigten Verbindungen beträgt wenigstens etwa 6 Gew.-% und kann bis zu 100 Gew.-% der eingesetzten trocken erscheinenden Stoffe ausmachen.

Als Mikrowellengeneratoren können handelsübliche Geräte verwendet werden. Die erforderliche Intensität und Dauer der Bestrahlung lassen sich durch einfache Versuche ermitteln. In der Regel liegt die erforderliche Mikrowellenenergie zwischen etwa 10 und etwa 150 Wattstunden/kg Pulver, die Bestrahlungsdauer zwischen etwa 0,5 und etwa 10 min. Diese Werte sind jedoch nur Richtwerte, bei höherer Mikrowellenleistung kann die Bestrahlungsdauer entsprechend verkürzt, bei niedrigerer Leistung entsprechend verlängert werden. Eine beschleunigte Verfestigung wird dabei schon mit sehr wenig Mikrowellenenergie erreicht, beispielsweise im Bereich von 10 - 30 Wattstunden und darunter.

Die erforderliche Leistung und die Dauer der Bestrahlung hängen natürlich auch von der Zusammensetzung der Pulver, insbesondere von ihrem Wassergehalt ab. Die Mikrowellenbestrahlung kann kontinuierlich oder diskontinuierlich durchgeführt werden.

Im Gegensatz zu dem Verfahren der britischen Patentschrift ist es bei der Behandlung mit Mikrowellen nicht erforderlich, daß das noch feuchte Granulat in einer einzelnen Schicht vorliegt. Die zusammenhängende Granulatmasse kann vielmehr bei der Behandlung mit Mikrowellen Schichtdicken bis zu wenigen Dezimetern aufweisen.

Das bestrahlte Produkt, das den Mikrowellenapparat heiß verläßt, wird vorzugsweise vor der Bunkerung gekühlt. Am einfachsten geschieht dies durch Transport zum Bunker in einem kalten ggf. wärmebelindenden Luftstrom, doch auch andere übliche Verfahren kommen in Betracht. Die Körnchen, die nach Verlassen des Mikrowellenapparates noch zum Teil leicht aneinanderhängen können, werden dabei völlig voneinander getrennt.

Die Zusammensetzung der durch Vermischen der trocken erscheinenden Komponenten mit Wasser bzw. den wässrigen Anteilen hergestellten Rohgranulate liegt im allgemeinen etwa in folgendem Bereich:

- 5 - 90, vorzugsweise 10 - 40 Gew.-% Verbindungen, welche zur Aufnahme von wenigstens 5 Gew.-% Wasser unter Bildung eines trocken erscheinenden Produktes befähigt sind, jedoch berechnet als wasserfreie Verbindungen,
- 0 - 55, vorzugsweise 7 - 35 Gew.-% einer Tensidkomponente, bestehend aus anionischen und/oder zwitterionischen sowie gegebenenfalls nichtionischen Waschaktivsubstanzen,
- 0 - 30, vorzugsweise 2 - 5 Gew.-% übliche Bestandteile von Wasch- und Reinigungsmitteln, welche nicht zu den hydratisierbaren Verbindungen oder zu den Tensiden gehören, beispielsweise nicht hydratisierbare Gerüstsubstanzen, Textilweichmacher, Desinfektionsmittel, Aufheller, Farbstoffe, Duftstoffe und Vergrauungsinhibitoren, sowie
- 5 - 40, vorzugsweise 8 - 30 Gew.-%, insbesondere 8 - 20 Gew.-% Wasser, wobei die Wassermenge, welche insgesamt von den zur Wasseraufnahme befähigten Verbindungen aufgenommen werden kann, um nicht mehr als 5 Gew.-% überschritten wird.

Dabei beziehen sich alle %-Angaben auf das Gesamtgewicht des Gemisches.

Im folgenden wird näheres über die möglichen Bestandteile der erfindungsgemäß einzusetzenden Rohgranulate ausgeführt. Die Ausführungen sind dabei, wenn nichts anderes ausdrücklich vermerkt wird, nicht auf Rohgranulate beschränkt, die zur Herstellung von Wasch- und Reinigungsmitteln bestimmt sind.

Als Gerüstsubstanzen eignen sich schwach sauer, neutral und alkalisch reagierende anorganische oder organische Salze, insbesondere anorganische oder organische Komplexbildner. Brauchbare Salze sind beispielsweise die Bicarbonate, Carbonate, Borate, Silikate, Phosphate, Polyphosphate, Metaphosphate und Sulfate der Alkalien. Erdalkalisalze kommen dagegen nur vereinzelt in Betracht.

Mindestens einer der Bestandteile muß eine hydratisierbare Verbindung sein, die in nicht voll hydratisierter Form eingesetzt wird, und zwar in einer solchen Menge, daß 5 - 30 Gew.-%, insbesondere 5 - 20 Gew.-% Wasser, bezogen auf das fertige Granulat, kristallin gebunden werden können.

Unter der Vielzahl der Gerüstsubstanzen, die dieser Bedingung entsprechen, sind besonders die Bicarbonate, Carbonate, Borate, Silikate und Polyphosphate der Alkalien zu nennen, von welchen Natriumcarbonat und speziell -tripolyphosphat bevorzugt sind. Wird eine Neutralisation, wie z.B. von Waschaktivsubstanz, die sich von Säuren, insbesondere relativ starken Säuren ableiten und in dieser Form eingesetzt werden, im Mischer durchgeführt, so empfiehlt sich Natriumcarbonat als Gerüstkomponente. Dabei ist es günstig, die Gewichtsmengen so zu wählen, daß das Verhältnis von Carbonat zu freier Säure etwa dem doppelten Verhältnis der Äquivalentgewichte entspricht oder darüber liegt, daß also die Säure unter Bildung von Bicarbonat neutralisiert werden kann.

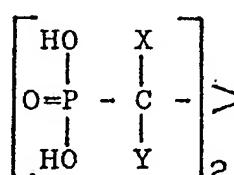
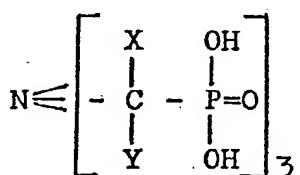
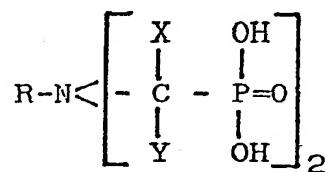
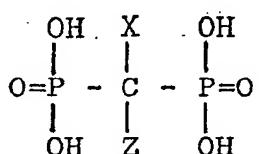
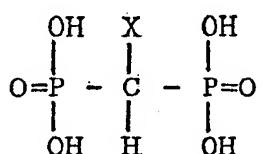
Als hydratisierbare Bestandteile sind zwar die oben genannten anorganischen Verbindungen besonders geeignet. Es kommen jedoch auch andere Verbindungen, insbesondere organische Verbindungen in Betracht. Bevorzugt sind dabei organische Komplexbildner, die aus wässrigen Lösungen kristallwasserhaltig auskristallisieren, wie z.B. Alkalisalze von Citronen- und Weinsäure. Erfindungsgemäß werden diese organischen Komplexbildner in unhydratisierter bzw. teilhydratisierter Form eingesetzt. Sie können dabei die alleinige hydratisierbare Komponente darstellen, oder aber als zusätzliche hydratisierbare Komponente neben anorganischen, noch nicht voll hydratisierten Verbindungen vorliegen.

Als besonders günstig hat sich auch der Einsatz geringer Mengen von Alkalitetraboraten erwiesen. Ein Zusatz eines Alkalitetra-borats, wie z.B. Borax, zu dem Gemisch der Waschmittelkomponen-ten bewirkt eine deutliche Steigerung der Blähwirkung, ohne aber bei der Granulierung zu stören; dabei sind Mengen zwischen etwa 0,5 und 4 Gew.-%, berechnet als Decahydrat, bezogen auf das ge-samte Rohgranulat, besonders vorteilhaft. Besonders bemerkens-wert ist, daß auch bei Zusatz von Borax, einer Substanz, die be-reits bei Temperaturen weit unter 100 °C aufschmilzt, ein Zu-sammenbacken des Granulats während der Mikrowellenbestrahlung nicht erfolgt.

Weitere brauchbare Gerüstsubstanzen sind die Alkalosalze von organischen, nicht kapillaraktiven, 1 - 8 C-Atome enthaltenden Sulfonsäuren, Carbonsäuren und Sulfocarbonsäuren. Hierzu ge-hören beispielsweise wasserlösliche Salze der Benzol-, Toluol- oder Xylolsulfosäure, wasserlösliche Salze der Sulfoessigsäure, Sulfobenzoesäure oder Salze von Sulfodicarbonsäuren sowie die Salze der Essigsäure, Milchsäure, Zitronensäure und Weinsäure.

Ferner sind als Gerüstsubstanzen die wasserlöslichen Salze höhermolekularer Polycarbonsäuren brauchbar, insbesondere Poly-merivate der Maleinsäure, Itaconsäure, Mesaconsäure, Fumarsäure, Aconitsäure, Methylen-malonsäure und Citraconsäure. Auch Misch-polymerivate dieser Säuren untereinander oder mit anderen poly-merisierbaren Stoffen, wie z.B. mit Äthylen, Propylen, Acryl-säure, Methacrylsäure, Crotonsäure, 3-Butencarbonsäure, 3-Methyl-3-butencarbonsäure sowie mit Vinylmethylether, Vinylacetat, Iso-butylen, Acrylamid und Styrol sind brauchbar.

Zu den organischen Komplexbildnern gehören beispielsweise Nitrilotriessigsäure, Äthylendiamintetraessigsäure, N-Hydroxy-äthyl-äthylendiamintriessigsäure, Polyalkylen-polyamin-N-polycarbonsäuren und andere bekannte organische Komplexbildner, wobei auch Kombinationen verschiedener Komplexbildner eingesetzt werden können. Zu den anderen bekannten Komplexbildnern gehören auch Di- und Polyphosphonsäuren folgender Konstitutionen:



worin R Alkyl- und R' Alkylenreste mit 1 - 8, vorzugsweise mit 1 - 4 C-Atomen, X und Y Wasserstoffatome oder Alkylreste mit 1 - 4 C-Atomen und Z die Gruppen -CH, -NH₂ oder -NXR darstellen. Für eine praktische Verwendung kommen vor allem die folgenden Verbindungen in Frage: Methylendiphosphonsäure, 1-Hydroxyäthan-1,1-diphosphonsäure, 1-Aminoäthan-1,1-diphosphonsäure, Amino-tri-(methylenphosphonsäure), Methylamino- oder Äthylamino-di-(methylenphosphonsäure) sowie Äthylendiamin-tetra-(methylenphosphonsäure). Alle diese Komplexbildner können als freie Säuren oder als Alkalosalze eingesetzt werden.

Die in den erfindungsgemäß herzustellenden Produkten vorzugsweise vorhandene Tensidkomponente besteht zu 30 - 100 Gew.-%, vorzugsweise zu 50 - 75 Gew.-% aus Tensiden vom Sulfonat- und/oder Sulfattyp mit 8 - 18 C-Atomen im hydrophoben Rest. Außer den genannten Tensiden können als weitere Tenside Seife und/oder Nonionics vorhanden sein. Will man schaumarme Waschmittel herstellen, so kombiniert man in an sich bekannter Weise synthetische Tenside mit schaumdämpfender Seife und/oder man arbeitet bis zu 6 Gew.-%, vorzugsweise 0,5 - 3 Gew.-% an nichttensidartigen Schauminhibitoren ein.

Der Gesamtgehalt an Tensiden richtet sich nach dem Verwendungsbereich der Mittel. Produkte, die nur als Einweichmittel verwandt werden sollen, sind gekennzeichnet durch eine Gesamtmenge von Tensiden im Bereich von 1 - 7 Gew.-%. Dagegen enthalten Produkte, die nur als Vor- oder Buntwaschmittel verwandt werden sollen wie auch Universal- oder Vollwaschmittel gewöhnlich größere, im Bereich oberhalb 7 liegende Mengen an Tensiden.

Aktivchlorentwickelnde Bleichmittel sowie andere empfindliche Substanzen, wie z.B. Duftstoffe und Enzyme, werden gewöhnlich erst nach der Mikrowellenbehandlung beigemischt.

Es folgt nunmehr eine nach Produktgruppen geordnete Aufzählung von Beispielen für die in den erfindungsgemäß herzustellenden Mitteln vorhandenen bzw. ggf. vorhandenen Bestandteile.

Die Tenside enthalten im Molekül wenigstens einen hydrophoben Rest von meist 8 - 26, vorzugsweise 10 - 22 und insbesondere 12 - 18 C-Atomen und wenigstens eine anionische, nichtionische oder zwitterionische wasserlöslichmachende Gruppe. Der vorzugsweise gesättigte hydrophobe Rest ist meist aliphatischer, ggf. auch alicyclischer Natur; er kann mit den wasserlöslichmachenden Gruppen direkt oder über Zwischenglieder verbunden sein, wie z.B. über Benzolringe, Carbonsäureester-, Carbonamid- oder Sulfonsäureamidgruppen sowie über äther- oder esterartig gebundene Reste mehrwertiger Alkohole.

Als anionische Waschaktivsubstanz sind Seifen aus natürlichen oder synthetischen Fettsäuren, ggf. auch aus Harz- oder Naphthensäuren brauchbar, insbesondere wenn diese Säuren Jodzahlen von höchstens 30 und vorzugsweise von weniger als 10 aufweisen.

Von den synthetischen anionischen Tensiden besitzen die Sulfonate und Sulfate besondere praktische Bedeutung.

Zu den Sulfonaten gehören beispielsweise die Alkylbenzolsulfonate mit vorzugsweise geradkettigen C₉₋₁₅-, insbesondere C₁₀₋₁₄-Alkylresten, die Alkansulfonate, erhältlich aus vorzugsweise gesättigten aliphatischen C₈₋₁₈-, insbesondere C₁₂₋₁₈-Kohlenwasserstoffen über Sulfochlorierung oder Sulfoxidation, die unter dem Namen "Olefinsulfonate" bekannten Gemische aus Alkensulfonaten, Hydroxialkansulfonaten und Disulfonaten, die bei saurer oder alkalischer Hydrolyse der aus end- oder mittelständigen C₈₋₁₈- und vorzugsweise C₁₂₋₁₈-Olefinen durch Sulfonierung mit Schwefeltrioxid zunächst gebildeten Sulfonierungsprodukte entstehen. Zu den erfindungsgemäß verwendbaren Sulfonaten gehören weiterhin Salze, vorzugsweise Alkalosalze von α -Sulfofettsäuren sowie Salze von Estern dieser Säuren mit ein- oder mehrwertigen, 1 - 4 und vorzugsweise 1 - 2 C-Atome enthaltenden Alkoholen.

Weitere brauchbare Sulfonate sind Salze von Fettsäureestern der Oxäthansulfonsäure oder der Dioxypropansulfonsäure, die Salze der Fettalkoholester von niederen, 1 - 8 C-Atome enthaltenden aliphatischen oder aromatischen Sulfomono- oder -dicarbonsäuren, die Alkylglycerylathersulfonate sowie die Salze der amidartigen Kondensationsprodukte von Fettsäuren bzw. Sulfonsäuren mit Aminoäthansulfonsäure.

Als Tenside vom Sulfattyp sind Fettalkoholsulfate zu nennen, insbesondere aus Kokosfettalkoholen, Talgfettalkoholen oder aus Oleylalkohol hergestellte, weiterhin sulfatierte Fettsäurealkylolamide oder Fettsäuremonoglyceride sowie sulfatierte Alkoxylierungsprodukte von Alkylphenolen (C_{8-15} -Alkyl), Fettalkoholen, Fettsäureamiden oder Fettsäurealkylolamiden mit 0,5 - 20, vorzugsweise 1 - 8 und insbesondere 2 - 4 Äthylen- und/oder Propylenglykolresten im Molekül.

Als anionische Tenside vom Typ der Carboxylate eignen sich z.B. die Fettsäureester oder Fettalkoholäther von Hydroxycarbonsäuren sowie die amidartigen Kondensationsprodukte von Fettsäuren oder Sulfonsäuren mit Aminocarbonsäuren, z.B. mit Glykokoll, Sarkosin oder mit Eiweißhydrolysaten.

Die anionischen Tenside können als Salze der Alkalimetalle, insbesondere des Natriums, des Ammoniums, niederer aliphatischer Amine oder Alkylolamine eingesetzt werden, werden aber in einer bevorzugten Ausführungsform der Erfindung wenigstens teilweise als freie Säuren eingesetzt und erst beim Durchmischen neutralisiert.

Zu den nichtionischen Tensiden, hier der Einfachheit halber als "Nonionics" bezeichnet, gehören die durch Anlagern von 4 - 100, vorzugsweise 6 - 40 und insbesondere 8 - 20 Mol Äthylenoxid an Fettalkohole, Alkylphenole, Fettsäuren, Fettamine, Fettsäure- oder Sulfonsäureamide erhältlichen Polyäthylenglykoläther, außerdem die noch wasserlöslichen Anlagerungsprodukte von Propylen- oder Butylenoxid an diese. Zu den Nonionics gehören auch die unter den Handelsnamen "Pluronics" bzw. "Tetronics" bekannten, aus an sich wasserunlöslichen Polypropylenglykolen oder aus wasserunlöslichen propoxylierten niederen, 1 - 8, vorzugsweise 3 - 6 C-Atome enthaltenden aliphatischen Alkoholen bzw. aus wasserunlöslichen propoxylierten Alkylendiaminen durch Äthoxylieren bis zur Wasserlöslichkeit erhaltenen Produkte. Schließlich sind als Nonionics auch die als "Ucon-Fluid" bekannten, z.T. noch wasserlöslichen Reaktionsprodukte der oben genannten aliphatischen Alkohole mit Propylenoxid zu verwenden.

Als Nonionics sind auch vom Mono- oder Diäthanolamin, vom Dihydroxypropylamin oder anderen Polyhydroxyalkylaminen, z.B. den Glycaminen abgeleitete Fettsäure- oder Sulfonsäure-alkylolamide, brauchbar. Weiterhin können als Nonionics die Oxide von höheren tertiären Aminen mit einem hydrophoben Alkylrest und zwei kürzeren, bis zu je 4 C-Atome enthaltenden Alkyl- und/oder Alkyloresten angesehen werden.

Zwitterionische Tenside enthalten im Molekül sowohl saure Gruppen, wie z.B. Carboxyl-, Sulfonsäure-, Schwefelsäurehalbester-, Phosphonsäure- und Phosphorsäureteilestergruppen, als auch basische Gruppen, wie z.B. primäre, sekundäre, tertiäre und quaternäre Ammoniumgruppierungen. Zwitterionische Verbindungen mit quaternären Ammoniumgruppen gehören zum Typ der Betaine. Carboxy-, Sulfat- und Sulfonatbetaine haben wegen ihrer guten Verträglichkeit mit anderen Tensiden besonders praktisches Interesse.

Das Schäumvermögen der Tenside lässt sich durch Kombination geeigneter Tensidtypen steigern oder verringern, ebenso wie es durch Zusätze nicht tensidartiger organischer Substanzen verändert werden kann.

Als Schaumstabilisatoren eignen sich, vor allem bei Tensiden vom Sulfonat- oder Sulfattyp, kapillaraktive Carboxy- oder Sulfobetaine sowie die oben erwähnten Nonionics vom Alkylolamidtyp; außerdem sind für diesen Zweck Fettalkohole oder höhere endständige Diole vorgeschlagen worden.

Ein verringertes Schäumvermögen, das beim Arbeiten in Maschinen erwünscht ist, erreicht man vielfach durch Kombination verschiedener Tensidtypen, z.B. von Sulfaten und/oder Sulfonaten und/oder von Nonionics einerseits mit Seifen andererseits. Bei Seifen steigt die Schaumdämpfung mit dem Sättigungsgrad und der C-Zahl des Fettsäurerestes an; als Schaumdämpfer haben sich Seifen von gesättigten C_{20-24} -Fettsäuren bewährt.

Zu den nicht tensidartigen Schauminhibitoren gehören ggf. Chlor enthaltende N-alkylierte Aminotriazine, die man durch Umsetzen von 1 Mol Cyanursäurechlorid mit 2 - 3 Mol eines Mono- und/oder Dialkylamins mit 6 - 20, vorzugsweise 8 - 18 C-Atomen im Alkylrest erhält. Ähnlich wirken propoxylierte und/oder butoxylierte Aminotriazine, z.B. Produkte, die man durch Anlagern von 5 - 10 Mol Propylenoxid an 1 Mol Melamin und weiteres Anlagern von 10 - 50 Mol Butylenoxid an dieses Propylenoxidderivat erhält.

Weitere nicht tensidartige Schauminhibitoren sind wasserunlösliche organische Verbindungen wie Paraffine oder Halogenparaffine mit Schmelzpunkten unterhalb von 100°C , aliphatische C_{18} - bis C_{40} -Ketone sowie aliphatische Carbonsäureester,

2327956

Henkel & Cie GmbH

Seite 20 zur Patentanmeldung D 4557

die im Säure- oder im Alkoholrest, ggf. auch in jedem dieser beiden Reste, wenigstens 18 C-Atome enthalten (z.B. Triglyceride oder Fettsäurefettalkoholester); sie lassen sich vor allem bei Kombinationen von Tensiden des Sulfat- und/oder Sulfonattyps mit Seifen zum Dämpfen des Schaumes verwenden.

Als besonders schwach schäumende Nonionics, die auch in Kombination mit anionischen und/oder zwitterionischen Tensiden verwandt werden können und das Schäumvermögen besser schäumender Tenside herabsetzen, eignen sich Anlagerungsprodukte von Propylenoxid an die oben beschriebenen kapillaraktiven Polyäthylen-glykoläther sowie die gleichfalls oben beschriebenen Pluronic-, Tetronic- und Ucon-Fluid-Typen.

- 21 -

409851/0960

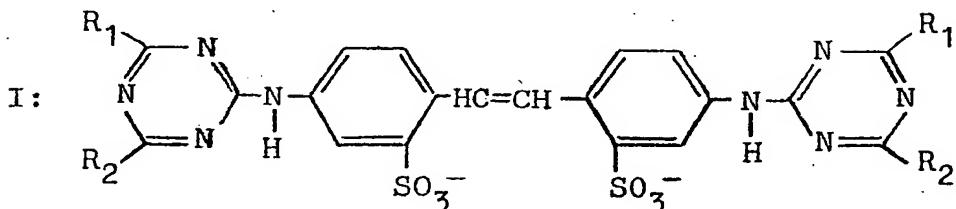
Die als Bleichmittel dienenden Aktivchlorverbindungen können anorganischer oder organischer Natur sein.

Zu den anorganischen Aktivchlorverbindungen gehören Alkali-hypochlorite, die insbesondere in Form ihrer Mischsalze bzw. Anlagerungsverbindungen an Orthophosphate oder an kondensierte Phosphate wie beispielsweise an Pyro- und Poly-phosphate oder an Alkalisilikate verwandt werden können. Enthalten die Wasch- und Waschhilfsmittel Monopersulfate und Chloride, so bildet sich in wässriger Lösung Aktiv-chlor.

Als organische Aktivchlorverbindungen kommen insbesondere die N-Chlorverbindungen infrage, bei denen ein oder zwei Chloratome an ein Stickstoffatom gebunden sind, wobei vorzugsweise die dritte Valenz der Stickstoffatome an eine negative Gruppe führt, insbesondere an eine CO- oder SO₂-Gruppe. Zu diesen Verbindungen gehören Dichlor- und Trichlorcyanursäure bzw. deren Salze, chlorierte Alkylguanide oder Alkylbiguanide, chlorierte Hydantoine und chlorierte Melamine.

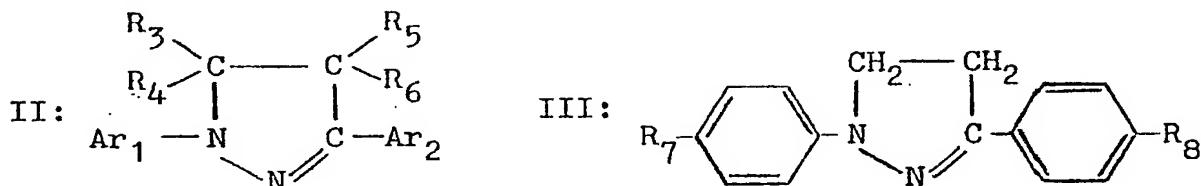
Die verwendbaren Aufheller sind meist, wenn auch nicht ausschließlich, Derivate der Aminostilbensulfonsäure bzw. der Diaminostilbendisulfonsäure, der Diarylpyrazoline, des Carbostyrls, des 1,2-Di-(2-benzoxazolyl)- oder 1,2-Di-(2-benzimidazolyl)-äthylens, des Benzoxazolyl-thiophens und des Cumarins.

Beispiele für Aufheller aus der Klasse der Diaminostilbendisulfonsäurederivate sind Verbindungen gemäß Formel I:



In der Formel können R_1 und R_2 Alkoxygruppen, die Aminogruppe oder Reste aliphatischer, aromatischer oder heterocyclischer, primärer oder sekundärer Amine sowie Reste von Aminosulfonsäuren bedeuten, wobei in den obigen Gruppen vorhandene aliphatische Reste bevorzugt 1 - 4 und insbesondere 2 - 4 C-Atome enthalten, während es sich bei den heterocyclischen Ringsystemen meist um 5- oder 6-gliedrige Ringe handelt. Als aromatische Amine kommen bevorzugt die Reste des Anilins, der Anthranilsäure oder der Anilinsulfonsäure infrage. Von der Diaminostilbendisulfonsäure abgeleitete Aufheller werden meist als Baumwollaufheller eingesetzt. Es sind die folgenden, von der Formel I abgeleiteten Produkte im Handel, wobei R_1 den Rest $-\text{NHC}_6\text{H}_5$ darstellt und R_2 folgende Reste bedeuten kann:
 $-\text{NH}_2$, $-\text{NHCH}_3$, $-\text{NHCH}_2\text{CH}_2\text{OH}$, $-\text{NHCH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_3$, $-\text{NHCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_3$, $-\text{N}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$, $-\text{N}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH})_2$, Morpholino-, $-\text{NHC}_6\text{H}_5$, $-\text{NHC}_6\text{H}_4\text{SO}_3\text{H}$, $-\text{OCH}_3$. Einige dieser Aufheller sind hinsichtlich der Faseraffinität als Übergangstypen zu den Polyamidaufhellern anzusehen, z.B. der Aufheller mit $R_2 = -\text{NHC}_6\text{H}_5$. Zu den Baumwollaufhellern vom Diaminostilbendisulfonsäuretyp gehört weiterhin die Verbindung 4,4'-Bis-(4-phenyl-1,2,3-triazol-2-yl)-2,2'-stilbendisulfonsäure.

Zu den Polyamidaufhellern gehören Diarylpyrazoline der Formeln II und III:



In der Formel II bedeuten R_3 und R_5 Wasserstoffatome, ggf. durch Carboxyl-, Carbonamid- oder Estergruppen substituierte Alkyl- oder Arylreste, R_4 und R_6 Wasserstoff oder kurzkettige Alkylreste, Ar_1 sowie Ar_2 Arylreste, wie Phenyl, Diphenyl oder Naphthyl, die weitere Substituenten tragen können, wie Hydroxy-, Alkoxy-, Hydroxyalkyl-, Amino-, Alkylamino-, Acylamino-, Carbonyl-, Carbonsäureester-, Sulfonsäure-, Sulfonamid- und Sulfogruppen oder Halogenatome. Im Handel befindliche Aufheller dieses Typs leiten sich von der Formel III ab, wobei der Rest R_7 die Gruppen Cl , $-SO_2NH_2$, $-SO_2CH=CH_2$ und $-COOCH_2CH_2OCH_3$ darstellen kann, während der Rest R_8 meist ein Chloratom bedeutet. Auch das 9-Cyanoanthracen ist zu den Polyamidaufhellern zu zählen.

Zu den Polyamidaufhellern gehören weiterhin aliphatische oder aromatische substituierte Aminocumarine, z.B. das 4-Methyl-7-dimethylamino- oder das 4-Methyl-7-diäthylaminocumarin. Weiterhin sind als Polyamidaufheller die Verbindungen 1-(2-Benzimidazolyl)-2-(1-hydroxyäthyl-2-benzimidazolyl)-äthylen und 1-Äthyl-3-phenyl-7-diäthylamino-carbostyryl brauchbar. Als Aufheller für Polyester- und Polyamidfasern sind die Verbindungen 2,5-Di-(2-benzoxazolyl)-thiophen, 2-(2-Benzoxazolyl)-naphtho[2,3-b]-thiophen und 1,2-Di-(5-methyl-2-benzoxazolyl)-äthylen geeignet.

Zum Stabilisieren der Aufheller empfiehlt es sich, organische Komplexbildner in Mengen von wenigstens 0,1, vorzugsweise 0,2 - 1 Gew.-% der festen Produkte einzuarbeiten, sofern sie nicht erst nach der Mikrowellenbehandlung zugesetzt werden.

Beispiel 1

Nach dem erfindungsgemäßen Verfahren wurde ein Grobwaschmittel hergestellt. Die Bestandteile und ihre Anteile waren:

50 Gew.-% Natriumtripolyphosphat
 2 Gew.-% Carboxymethylcellulose
 3 Gew.-% Magnesiumsilikatpulver
 5 Gew.-% Fettsäure (30 % Kokos-, 20 % Palmkern-, 50 % Talgfettsäure, Jodzahl = 1)
 7 Gew.-% Soda kalziniert
 4 Gew.-% $\text{Na}_2\text{O} \cdot 3,35 \text{SiO}_2$
 8 Gew.-% Dodecylbenzolsulfonsäure
 3 Gew.-% Fettalkohol-ÄO-Addukt (Oleylalkohol + 10 ÄO)
 4 Gew.-% Natriumsulfat
 3 Gew.-% mit den oben genannten Rohstoffen eingeschlepptes Wasser
 11 Gew.-% weiter zugesetztes Wasser.

Die Feststoffe (Natriumtripolyphosphat, Carboxymethylcellulose, Magnesiumsilikatpulver, Fettsäure, Soda und Wasserglaspulver) wurden in einem Lödige-Mischer zunächst vorgemischt, worauf bei weiterlaufendem Mischer die Alkylbenzolsulfonsäure, welche auch das Natriumsulfat enthielt, und anschließend eine Suspension von Fettalkohol-ÄO-Addukt in der gesamten noch zuzusetzenden Wassermenge zugesetzt wurde. Es wurde noch kurze Zeit weitergemischt. Insgesamt nahm die Vermischung sämtlicher Komponenten etwa vier Minuten in Anspruch; das Gemisch erwärme sich beim Durchmischen und hatte bei Entnahme eine Temperatur von etwa 35°C.

- Das Schüttgewicht des so erhaltenen Granulats liegt, wenn eine Mikrowellenbehandlung unterlassen wird, bei etwa 590 g/l.

Das entstandene Granulat wurde dem Mikrowellenapparat zugeführt.

a) Das noch feuchte Granulat-Haufwerk wurde in einer Höhe von etwa 10 cm und in Mengen von jeweils 600 g in einen handelsüblichen Mikrowellenofen (Typ "Privileg", Vertriebsfirma: Quelle Großversandhaus, 851 Fürth/Bayern, Betriebsfrequenz etwa 2450 MHz, Mikrowellenleistung 600 Watt) eingeführt, worauf die verschiedenen Granulatproben verschieden lange einer Mikrowellenbestrahlung ausgesetzt wurden.

Selbst nach Bestrahlungsdauern von 1 Minute und weniger wurden Granulate erhalten, die völlig trocken erscheinen und bei der Lagerung nicht mehr erweichen bzw. zusammenbacken. Tabelle 1 zeigt Schüttgewicht und Wassergehalt nach Bestrahlung in Abhängigkeit von der Bestrahlungsdauer.

Tabelle 1

Zusatz %	Schüttgewicht und Wassergehalt nach Be- strahlung im Privileg-Mikrowellenofen			
	3 Min.	4 Min.	5 Min.	6 Min.
kein Zusatz	510 g/l 12 % H ₂ O	500 g/l 11 % H ₂ O	490 g/l 9 % H ₂ O	490 g/l 7 % H ₂ O
2 % Borax	500 g/l 12 % H ₂ O	480 g/l 10 % H ₂ O	470 g/l 8 % H ₂ O	460 g/l 7 % H ₂ O
3 % Borax	500 g/l 11 % H ₂ O	480 g/l 10 % H ₂ O	470 g/l 8 % H ₂ O	460 g/l 7 % H ₂ O

Aus Tabelle 1 ergibt sich, daß durch die Mikrowellenbestrahlung neben der bereits erwähnten Verhinderung eines Zusammenbackens eine erhebliche Schüttgewichtsverminderung eintritt. Die Schüttgewichtsminderung ist insbesondere bei Zusatz von Natriumborat besonders hoch. Die erfundungsgemäß mit Mikrowellen bestrahlten Produkte lösen sich schneller auf als entsprechende, ohne Anwendung von Mikrowellen verfestigte Granulate. Beim Auflösen der erfundungsgemäß hergestellten Produkte verbleibt ferner weniger nicht gelöster Rückstand als beim Auflösen nicht mit Mikrowellen behandelter entsprechender Produkte.

- b) Wie oben beschrieben hergestelltes feuchtes Granulathaupwerk wurde ferner durch Mikrowellenbestrahlung bei einer Leistung von 2500 Watt bei 2450 MHz aufgebläht. (Verwendeter Mikrowellenofen: Hertz-Four FAC 4000-Mikrowellenherd, Vertriebsfirma: Paul Tiefenbacher & Co., Hamburg).

Tabelle 2 zeigt die Abnahme des Schüttgewichts und des Wasser gehalts mit der Bestrahlungsdauer.

Tabelle 2

650 g Pulver		15 cm Ø				7 cm h			
Min. Mikrowell	0	0,5	0,75	1	1,25	1,5	1,75	2	
Schüttgewicht g/l	580	510	490	470	440	430	420	410	
% Wasser	14	12	11	10	8	7	6	5	
1300 g Pulver		18 cm Ø				10 cm h			
Min. Mikrowell	0	1	1,5	2	2,5	3	3,5	4	
Schüttgewicht g/l	570	550	510	490	470	450	440	440	
% Wasser	15	13	11	10	9	7	6	5	

Auch hier wurden nach weniger als 1 min. (z.B. 30 sek.) Granulate erhalten, die völlig trocken erscheinen und bei der Lagerung nicht mehr aufweichen und nicht mehr zusammenbacken, obwohl bei einer so kurzen Bestrahlungsdauer nur ein geringer Teil des Wassers verdampft wird. 409851/0960

Vergleichbare Ergebnisse wurden bei kontinuierlicher Durchführung des noch nicht völlig verfestigten Haufwerks durch eine speziell angefertigte Durchlaufapparatur zur Mikrowellenbestrahlung erhalten.

Beispiel 2

Die Beschleunigung des Abbindens, die durch Mikrowellenbestrahlung erreicht wird, wird durch einen einfachen Versuch demonstriert: Gemäß Beispiel 1a) 3 min. lang mit Mikrowellen bestrahltes, auf Raumtemperatur durch kurze Luftaufwirbelung abgekühltes Granulat und unbehandeltes, noch feuchtes, wie oben beschrieben hergestelltes Granulat werden in je ein Dewargefäß gegeben, worauf die Innentemperatur des Granulats während der folgenden Stunden regelmäßig ermittelt wird. Im Falle des bestrahlten Produktes bleibt die Innentemperatur praktisch konstant, was auf praktisch völlig abgeschlossene Hydratation schließen lässt. Die Innentemperatur des unbehandelten Granulats nimmt jedoch noch mehrere Stunden lang zu und erreicht nach etwa 5 Stunden ihren Höchstwert 49 °C. Der Höchstwert wird im allgemeinen nach etwa 4 - 14 Stunden erreicht. In anderen entsprechenden Versuchen sind Höchsttemperaturen zwischen 45 und 60 °C beobachtet worden.

Beispiel 3

Vergleichbare Ergebnisse wurden auch mit anderen Rezepturen erhalten. Eine Rezeptur auf Sodabasis war die folgende:

45 Gew.-% Soda kalziniert
6 Gew.-% Na₂O . 3,35 SiO₂
3 Gew.-% Magnesiumsilikatpulver
5 Gew.-% Fettsäure (30 % Kokos-, 20 % Palmkern-, 50 % Talgfettsäure, Jodzahl = 1)
3 Gew.-% Carboxymethylcellulose
20 Gew.-% Talgfettalkohol mit 5 Mol Äthylenoxid
3 Gew.-% Natriumsulfat
15 Gew.-% Wasser.

2327956

HENKEL & CIE GMBH

Seite 28 zur Patentanmeldung D 4557

Wie in Beispiel 1 wurden die Festbestandteile zunächst im Lödige-Mischer vorgemischt, worauf bei weiterlaufendem Mischer eine Suspension des Talgfettalkohol-Äthylenoxid-Addukts in der gesamten Wassermenge zugesetzt wurde. Es wurde wiederum 4 min. lang gemischt; bei der unmittelbar auf die Durchmischung folgenden Entnahme hatte das Gemisch eine Temperatur von etwa 35 °C.

- 29 -

409851/0960

Patentansprüche

① Verfahren zur Herstellung von wasserlösliche hydratisierte Salze enthaltenden Granulaten, insbesondere granulierten Wasch- und Reinigungsmitteln, aus hydratisierbare Substanzen und Wasser enthaltenden Rohgranulaten, dadurch gekennzeichnet, daß man das als Haufwerk vorliegende Rohgranulat, welches mindestens eine zur Hydratisierung unter Bildung eines festen, trocken erscheinenden Produktes befähigte Komponente sowie Wasser enthält, wobei die Wassermenge wenigstens 50 % der zur vollständigen Hydratisierung erforderlichen Menge beträgt, diese aber nicht um mehr als 5 Gew.-%, bezogen auf das gesamte wasserhaltige Rohgranulat, überschreitet, in noch nicht völlig verfestigtem, feucht erscheinendem Zustand durch Mikrowellenbestrahlung aufbläht bzw. verfestigt.

2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß das Rohgranulat

5 - 90, vorzugsweise 10 - 40 Gew.-% Verbindungen, welche zur Aufnahme von wenigstens 5 Gew.-% Wasser unter Bildung eines trocken erscheinenden Produktes befähigt sind, jedoch berechnet als wasserfreie Verbindungen,

0 - 55, vorzugsweise 7 - 35 Gew.-% einer Tensidkomponente, bestehend aus anionischen und/oder zwitterionischen sowie gegebenenfalls nichtionischen Waschaktivsubstanzen,

0 - 30, vorzugsweise 2 - 5 Gew.-% übliche Bestandteile von Wasch- und Reinigungsmitteln, welche nicht zu den hydratisierbaren Verbindungen oder zu den Tensiden gehören, beispielsweise nicht hydratisierbare Gerüstsubstanzen, Textilweichmacher, Desinfektionsmittel, Aufheller, Farbstoffe, Duftstoffe und Vergrauungsinhibitoren, sowie

5 - 40, vorzugsweise 8 - 30 Gew.-%, insbesondere 8 - 20 Gew.-% Wasser, wobei die Wassermenge, welche insgesamt von den zur Wasseraufnahme befähigten Verbindungen aufgenommen werden kann, um nicht mehr als 5 Gew.-% überschritten wird,

enthält, wobei sich alle Prozentangaben auf das Gesamtgewicht des Gemisches beziehen.

3. Verfahren nach Ansprüchen 1 und 2, dadurch gekennzeichnet, daß als hydratisierbare Komponente kristallwasserfreie oder -arme Alkalicarbonate, -bicarbonate, -borate, -silikate und/oder -polyphosphate, vorzugsweise kristallwasserfreies oder -armes Natriumcarbonat und/oder Pentanatriumtriphasphat verwendet werden.

4. Verfahren nach Ansprüchen 1 - 3, gekennzeichnet durch die Verarbeitung eines als Haufwerk vorliegenden Rohgranulats, welches durch einfaches Durchmischen der in beliebiger Reihenfolge zusammengegebenen nichtwässrigen Bestandteile unter Zugabe von Wasser erhalten worden ist.

5. Verfahren nach Anspruch 4, gekennzeichnet durch die Verarbeitung eines Rohgranulats, welches unter Erwärmung auf Temperaturen bis etwa 70 °C, vorzugsweise bei Temperaturen zwischen 30 und 55 °C erhalten worden ist.

6. Verfahren nach Anspruch 5, gekennzeichnet durch die Verarbeitung eines Rohgranulats, das durch Neutralisation von Alkalien mit in Säureform vorliegenden Waschmittelbestandteilen erhalten worden ist.

7. Verfahren nach Anspruch 6, dadurch gekennzeichnet, daß die alkalischen Bestandteile wenigstens etwa soviel Natriumcarbonat enthalten, wie rechnerisch zur Neutralisation der Säure unter Bildung von Bicarbonat erforderlich ist, und die eingesetzten freien Säuren vorzugsweise zu denjenigen Säuren gehören, von welchen sich anionische Waschaktivsubstanzen ableiten, insbesondere zu den Sulfonsäuren, Carbonsäuren und Schwefelsäuremonoestern.

8. Verfahren nach Ansprüchen 1 - 7, dadurch gekennzeichnet, daß das Rohgranulat 0,5 - 4 Gew.-% eines Alkalitetetraborates, berechnet als Decahydrat enthält.

9. Verfahren nach Ansprüchen 1 - 8, dadurch gekennzeichnet, daß Enzyme, Duftstoffe und als Bleichmittel dienende Verbindungen sowie gegebenenfalls andere übliche temperaturempfindliche Komponenten dem Granulat nach der Mikrowellenbehandlung beigemischt werden.

10. Verfahren nach Ansprüchen 1 - 9, dadurch gekennzeichnet, daß das Rohgranulat eine Tensidkomponente enthält, welche zu 30 - 100 Gew.-%, vorzugsweise 50 - 75 Gew.-% aus Tensiden vom Sulfonat- und/oder Sulfattyp mit 8 - 18 C-Atomen im hydrophoben Rest besteht und ferner Seife und/oder Nonionics enthalten kann.

11. Verfahren nach Ansprüchen 1 - 11, dadurch gekennzeichnet, daß eine Mikrowellenfrequenz im Bereich zwischen 1.000 und 5.000 MHz verwendet wird.

409851/0960

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- BLACK BORDERS**
- IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**
- FADED TEXT OR DRAWING**
- BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**
- SKEWED/SLANTED IMAGES**
- COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**
- GRAY SCALE DOCUMENTS**
- LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**
- REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**
- OTHER:** _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.

THIS PAGE BLANK (USPTO)